

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313322

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/62  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-111748

(22)Date of filing : 10.04.2001

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

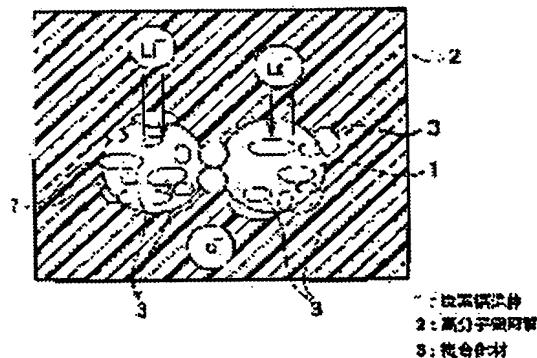
(72)Inventor :  
OSAWA YASUHIKO  
KAMIMURA RYUZO  
TAKAHASHI YUKINORI  
HAMADA KENJI

## (54) NEGATIVE ELECTRODE FOR USE IN SOLID POLYMER ELECTROLYTIC BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD AND SOLID POLYMER ELECTROLYTIC BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative electrode for use in a solid high polymer electrolytic battery which is excellent in charging and discharging characteristics.

**SOLUTION:** This negative electrode for the solid polymer electrolytic battery to come into contact with a polymer electrolyte containing a support electrolyte of lithium ions is furnished with a carbon structure 1 capable of occluding and discharging lithium ions in accordance with charging and discharging, and arranged with a composite material 3 to show lithium ion conductivity and having affinity to the polymer electrolyte 2 so as to come into contact with the carbon structure. A weight ratio to carbon of a composite material is set more than 1 weight %, favorably, more than 2 weight % and less than 40 weight %.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313322

(P2002-313322A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 2 9
	4/04		A 5 H 0 5 0
	4/62		Z
	10/40		B

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-111748(P2001-111748)

(22) 出願日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 上村 隆三

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

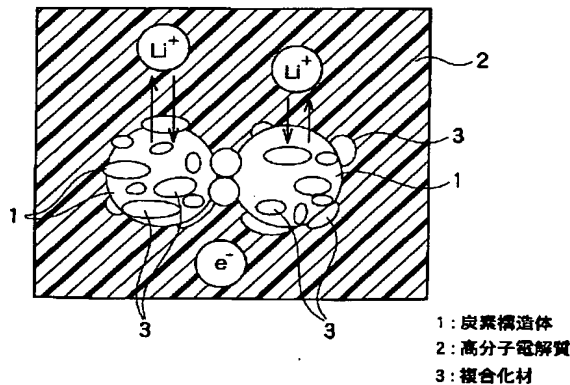
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型電池用負極、その製造方法およびそれを用いた固体高分子電解質型電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充放電特性に優れた固体高分子電解質型電池用負極を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンの支持電解質を含む高分子電解質に接触する固体高分子電解質型電池用負極であって、充放電に伴ってリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素構造体1を備え、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ前記高分子電解質2に対する親和性を持つ複合化材3が、炭素構造体に接触するように配されている。複合化材のカーボンに対する重量比を1重量%以上、好ましくは2重量%以上40重量%以下に設定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンの支持電解質を含む高分子電解質に接触する固体高分子電解質型電池用負極であって、充放電に伴ってリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素構造体と、前記炭素構造体に接触するように配されると共に、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ前記高分子電解質に対する親和性を持つ複合化材と、を有することを特徴とする固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項2】 前記複合化材は、遷移金属酸化物の群、または遷移金属とリチウムとの複合酸化物の群から選ばれる1種類以上でなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項3】 前記遷移金属酸化物は、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)のいずれかの酸化物であることを特徴とする請求項2記載の固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項4】 前記複合化材は、 $10^{-5}$  S/cm以上の電子伝導性を発現させることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項5】 前記複合化材が、前記炭素構造体に対して重量比で1重量%以上で含まれていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項6】 前記複合化材が、前記炭素構造体に対して重量比で2重量%以上40重量%以下で含まれていることを特徴とする請求項5記載の固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項7】 前記炭素構造体は、粒子状であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項8】 前記複合化材は、前記炭素構造体の粒径より短い粒径を有する粒子状であることを特徴とする請求項7記載の固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項9】 前記炭素構造体は、負極集電体に固定されていることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池用負極。

【請求項10】 請求項1乃至請求項9のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池用負極を備えることを特徴とする固体高分子電解質型電池。

【請求項11】 前記高分子電解質は、ポリエーテルまたはポリエーテルの共重合体系高分子材料でなることを特徴とする請求項10記載の固体高分子電解質型電池。

【請求項12】 前記ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)を含むポリアルキレンオキシド系高分子であることを特徴とする請求項11記載の固体高分子電解質型電池。

池。

【請求項13】 前記支持電解質は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ から選ばれることを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池。

【請求項14】 前記高分子電解質は、光重合開始剤または熱重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれかに記載された固体高分子電解質型電池。

【請求項15】 リチウムイオンの支持電解質を含む高分子電解質に接触する固体高分子電解質型電池用負極の製造方法であって、

リチウムイオン伝導性を発現させ且つ前記高分子電解質に対する親和性を持つ複合化材を、炭素材料体に混合して、ボールミルで粉砕して混合粒体を作製し、負極集電体の表面に配した後、加熱乾燥を行なうことを特徴とする固体高分子電解質型電池用負極の製造方法。

【請求項16】 前記複合化材を、前記炭素材料体に対して1重量%以上の割合で混合することを特徴とする請求項15記載の固体高分子電解質型電池用負極の製造方法。

【請求項17】 前記複合化材を、前記炭素材料体に対して2重量%以上40重量%以下の割合で混合することを特徴とする請求項16記載の固体高分子電解質型電池用負極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子電解質型電池用負極、その製造方法およびそれを用いた固体高分子電解質型電池に関し、さらに詳しくは、液状の電解質を用いない全固体高分子電池としてのリチウムイオン二次電池、このリチウムイオン二次電池に用いる負極およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発されてきた。このリチウムイオン二次電池の基本構成は、正極と、負極と、これら両極の間に介在されたオレフィン系の多孔質膜でなるセパレータと、このセパレータに含浸させた非水電解液とからなる。

【0003】上記した正極は、アルミニウム集電体に、コバルト酸リチウムなどの正極活物質と、アセチレンブラックなどの導電助剤とがバインダーを用いて塗布されてなる。負極は、銅集電体にカーボン微粒子がバインダーを用いて塗布されてなる。

【0004】非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩が溶解されている。このリチウム塩としては、例えば六弗化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )などがある。

【0005】最近では、上記したリチウムイオン二次電池の非水電解液の代わりに高分子電解質を用いたものが開発されている。この電解質の高分子化により、電池の形状自由性やコンパクト化が期待できる。現在、高分子中に電解液を含浸させたゲル電解質の検討が行われ商品化されている。ゲル電解質については、たとえば、J.Y. Songらが総説を発表している[J. Power Sources, 77 (1999) 183.]。ゲル電解質電池については、特開平9-274933号公報や特開平11-307082号公報に開示されている。これらの公報には、電極を電極活物質と高分子電解質を含む複合電極とすることにより電池の充放電特性を向上させる技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、所謂バイポーラ型と称されるコンパクトな積層構造の組み電池を構成する場合、ゲル電解質を用いた電池をそのまま積層したのでは、単セル間に液絡が発生するという問題点がある。特に、ゲル電解質が可燃性の有機電解液である場合には、液漏れを確実に防止する技術を要するという課題がある。

【0007】このため、電解質相にゲル電解質を用いずに事実上溶媒を含まない全固体型高分子電解質相を用いた固体高分子電解質型電池の実現が望まれている。しかし、例えばサイクル耐久性がよいカーボン材料からなる負極活物質と高分子電解質とからなる複合電極を構成した場合、充放電特性が劣ることがわかった。すなわち、負極活物質にカーボンを用いて電池( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /高分子電解質膜/カーボン)を構成すると、ゲル電解質を用いた電池よりも反応性がかなり劣っている。

【0008】本発明は上記課題を解決するためになされたものである。そこで、本発明の目的は、充放電特性に優れた固体高分子電解質型電池、それに用いられる負極、および負極の製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、液漏れが起こらない構成とすることにより、安全性が高く、コンパクト化が図れる固体高分子電解質型電池、さらには固体高分子電解質型電池を積層した組み電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、リチウムイオンの支持電解質を含む高分子電解質に接触する固体高分子電解質型電池用負極であって、充放電に伴ってリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素構造体と、前記炭素構造体に接触するように配されると共に、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ前記高分子電解質に対する親和性を持つ複合化材とを有することを特徴とする。

【0011】このような構成の請求項1記載の発明では、負極活物質の炭素構造体に接触する複合化材が、リチウムイオンが炭素構造体に吸蔵・放出される際に、リチウムイオン伝導性を発現(促進)させる作用を及ぼし

て充放電特性を高めることができる。また、複合化材は、高分子電解質に対して親和性を有するため、炭素構造体と高分子電解質とを結び付けてリチウムイオンの伝導系を確保する作用を持つ。さらに、この発明は、高分子電解質が、電解質液を含まない固体高分子電解質である場合と、高分子中に電解液を含浸させたゲル電解質である場合とに適用可能であるが、固体高分子電解質に適用することにより、電池全体を固体で構成できるので液漏れがなく、機械強度の高い固体高分子電解質型電池を実現することができる。

【0012】請求項2記載の発明は、請求項1記載の高分子電解質型電池用負極であって、複合化材が、遷移金属酸化物の群、または遷移金属とリチウムとの複合酸化物の群から選ばれる1種類以上でなることを特徴とする。

【0013】この発明では、請求項1記載された発明の作用に加えて、特に、遷移金属酸化物や、遷移金属とリチウムとの複合酸化物を、複合化材として用いることにより、電極(負極)における充放電特性をより高めることができる。

【0014】請求項3記載の発明は、請求項2記載の発明であって、遷移金属酸化物が、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)のいずれかの酸化物であることを特徴とする。

【0015】請求項3記載の発明では、請求項2に記載された発明の作用に加えて、単位カーボン量当たりの放電容量を高める作用がある。

【0016】請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載された高分子電解質型電池用負極であって、複合化材が、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の電子伝導性を発現させることを特徴とする。

【0017】したがって、請求項4記載の発明は、請求項1～請求項3に記載された発明の作用に加えて、複合化材が、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の電子伝導性を発現させるため、負極における電子の移動度を高めて充放電特性を高める作用がある。

【0018】請求項5記載の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載された高分子電解質型電池用負極であって、複合化材が、炭素構造体に対して重量比で1重量%以上で含まれていることを特徴とする。

【0019】請求項5記載の発明では、請求項1～請求項4に記載された発明の作用に加えて、複合化材の炭素構造体に対する重量比を1重量%以上とすることで、単位カーボン量当たりの放電容量比を高めることが見いだされた。

【0020】請求項6記載の発明は、請求項5記載の高分子電解質型電池用負極であって、複合化材が、炭素構造体に対して重量比で2重量%以上40重量%以下とするものである。

【0021】請求項6記載の発明では、請求項5で記載

した炭素構造体に対する重量比を2重量%以上40重量%以下に限定することで、より充放電特性を向上させることが見いだされた。この結果、負極におけるエネルギー密度を向上することができる。

【0022】請求項7記載の発明は、請求項1乃至請求項6のいずれかに記載された高分子電解質型電池用負極であって、炭素構造体は、粒子状であることを特徴とする。

【0023】請求項7記載の発明では、請求項1～請求項6に記載された発明の作用に加えて、炭素構造体を粒子状としたことにより、炭素構造体に接触するように配される複合化材の多数を、固体高分子電解質型電池用負極全体に固定することで、複合化材と炭素構造体とで奏する作用を負極全体に均一に及ぼすことが可能となる。

【0024】また、炭素構造体を微細粒子となし、これら炭素構造体を多数集合させることで、リチウムイオンの吸蔵・放出が起こる表面積を拡大することができる。

【0025】請求項8記載の発明は、請求項7記載の高分子電解質型電池用負極であって、複合化材が、炭素構造体の粒径より短い粒径を有する粒子状とすることを特徴とする。

【0026】請求項8記載の発明では、複合化材が小さいため、炭素構造体の表面に食い込み易くなると共に、多数の複合化材が炭素構造体の表面に接触することができ、リチウムイオンの移動を促進することができる。

【0027】請求項9記載の発明は、請求項1乃至請求項8のいずれかに記載された高分子電解質型電池用負極であって、炭素構造体が、負極集電体に固定されていることを特徴とする。

【0028】請求項9記載の発明では、請求項1～請求項8に記載された発明の作用に加えて、複合化材が配された炭素構造体を負極集電体に固定することにより、固体高分子電解質型電池用負極における充放電反応に伴う発生電流を円滑に流通させることができる。

【0029】請求項10記載の発明は、高分子電解質型電池であって、請求項1乃至請求項9のいずれかに記載された高分子電解質型電池用負極を備えることを特徴とする。

【0030】請求項10記載の発明では、炭素構造体に複合化材が接触するように配された構成であるため、リチウムイオンが炭素構造体に吸蔵・放出される際に、リチウムイオン伝導性を発現（促進）させる作用を及ぼして負極の充放電特性を高めることができる。また、複合化材は、高分子電解質に対して親和性を有するため、炭素構造体と高分子電解質とを結び付けてリチウムイオンの伝導系を確保する作用を持つ。

【0031】請求項11記載の発明は、請求項10記載の高分子電解質型電池であって、高分子電解質は、ポリエーテルまたはポリエーテルの共重合体系高分子材料であることを特徴とする。

【0032】請求項11記載の発明では、請求項10記載に記載された発明の作用に加えて、高分子電解質が、ポリエーテルまたはポリエーテルの共重合体系高分子材料であるため、エーテル結合あるいはエステル結合をもったポリマーのエーテル酸素もしくはエステル酸素にリチウムイオンを弱く配位させて錯体化されると考えられ、この結果、ポリマー鎖の局所運動に伴ってリチウムイオンを移動可能となると考えられる。このように、固体高分子でありながらリチウムイオンを移動させることができるため、良好な充放電特性を有する固体高分子電解質型電池を実現できる。また、高分子電解質が固体であるため、この固体高分子電解質型電池を積層して組み電池を構成する場合に、機械的強度を高める作用がある。

【0033】請求項12記載の発明は、請求項11記載の高分子電解質型電池であって、ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）を含むポリアルキレンオキシド系高分子であることを特徴とする。

【0034】請求項13記載の発明は、請求項10乃至請求項12のいずれかに記載された高分子電解質型電池であって、支持電解質が、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれることを特徴とする。

【0035】請求項14記載の発明は、請求項10乃至請求項13のいずれかに記載された高分子電解質型電池であって、高分子電解質が、光重合開始剤または熱重合開始剤を含むことを特徴とする。

【0036】この請求項14記載の発明では、請求項10～請求項13に記載された発明の作用に加えて、高分子電解質に光重合開始剤や熱重合開始剤を含ませる、換言すれば高分子電解質の出発材料にこれらの開始剤を入れておくことにより、正極と負極との間の高分子電解質を流動性よく封止でき、その後効率よく硬化させることができる。

【0037】請求項15記載の発明は、リチウムイオンの支持電解質を含む高分子電解質に接触する固体高分子電解質型電池用負極の製造方法であって、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ前記高分子電解質に対する親和性を持つ複合化材を、炭素材料体に混合して、ボールミルで粉碎して混合粒体を作製し、負極集電体の表面に配した後、加熱乾燥を行なうことを特徴とする。

【0038】この請求項15記載の発明では、負極活物質である炭素材料体と複合化材とをボールミルで粉碎することにより、微粒子状態の炭素構造体を作成できると共に、この炭素構造体表面に微細な複合化材を接触あるいは食い込ませることができる。このため、この発明では、複合化材を介してリチウムイオンを高分子電解質相とやり取りさせる作用を奏し易くすることができる。また、このような状態の混合粒体に添加剤を混ぜること

で、負極集電体表面に炭素構造体と複合化材とを固定することが可能となる。

【0039】請求項16記載の発明は、請求項15記載の固体高分子電解質型電池用負極の製造方法であって、複合化材を、炭素材料体に対して1重量%以上の割合で混合することを特徴とする。

【0040】請求項16記載の発明では、複合化材を炭素材料体に対して1重量%以上の割合で混合することで、固体高分子電解質型電池用負極の所望の充放電特性を得ることが可能となる。このように、炭素材料体と複合化材とを所定の配合比として、ボールミルで粉砕するという簡単な手法で確実に固体高分子電解質型電池用負極を形成することができる。

【0041】請求項17記載の発明は、請求項16記載の固体高分子電解質型電池用負極の製造方法であって、複合化材を、炭素材料体に対して2重量%以上40重量%以下の割合で混合することを特徴とする。

【0042】

【発明の効果】請求項1乃至請求項9に記載された発明によれば、固体高分子電解質型電池用負極における炭素構造体と高分子電解質との間のリチウムイオンの移動度を高めることができるため、充放電特性を向上させる効果がある。また、請求項1記載の発明によれば、高分子電解質を用いることにより、液漏れがなく機械強度の高いコンパクトな固体高分子電解質型電池を実現することができる。なお、請求項3記載の発明によれば、上記した効果に加えて、単位カーボン量当たりの放電容量を高めて、固体高分子電解質型電池のエネルギー密度を高める効果がある。

【0043】請求項10乃至請求項12に記載された発明によれば、炭素構造体と高分子電解質との間のリチウムイオンの移動度を高めることができるため、充放電特性を向上させる効果がある。また、液漏れがなく機械強度の高いコンパクトな固体高分子電解質型電池を実現することができる。請求項11および請求項12に記載された発明によれば、高分子電解質が、ポリエーテルまたはポリエーテルの共重合体系高分子材料でなるため、低コスト化を図れるという効果がある。

【0044】請求項13記載の発明によれば、上記した効果に加えて、支持電解質を高分子電解質に対して固溶し易いという効果がある。

【0045】請求項14記載の発明によれば、上記した効果に加えて、高分子電解質に光重合開始剤や熱重合開始剤を含ませることにより、高分子電解質を容易に硬化させることができ、製造を簡単にする効果がある。

【0046】請求項15乃至請求項17記載の発明によれば、負極活物質である炭素材料体と複合化材とをボールミルで粉砕することにより、炭素構造体表面に微細な複合化材を接触あるいは食い込ませることができ、複合化材を介してリチウムイオンを高分子電解質相とやり取

りさせて充放電特性を高める効果がある。また、この発明では、このようにボールミルで粉砕するという簡単な手法で、確実に固体高分子電解質型電池用負極を形成できるという効果がある。さらに、この発明によれば、反応性に優れる固体高分子電解質型電池用負極を形成できる。また、この負極を用いて容易に固体高分子電解質型電池を製造できるので、高容量の固体高分子電解質型電池用負極を用いた高エネルギー密度の固体高分子電解質型電池を製造できる。このような固体高分子電解質型電池を組み付けることで、電池間での液絡がおこらない積層組み電池を構成できる。このため、固体高分子電解質型電池の多層積層構造が実現でき、高電圧の電源システムを容易に構成できるという効果がある。

【0047】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明に係る固体高分子電解質型電池、固体高分子電解質型電池用負極およびその製造方法を例示し説明する。

【0048】図1は、本実施の形態に係る固体高分子電解質型電池を模式的に示す断面図である。図1に示すように、固体高分子電解質型電池10は、固体高分子電解質型電池用正極（以下、正極という。）11と、固体高分子電解質型電池用負極（以下、負極という。）12とが所定距離を隔てて平行に配置され、これら正極11および負極12の間隙に高分子電解質層13が介在されて大略構成されている。

【0049】正極11は、電気伝導性の良好な金属でなる板状の正極集電体14と、この正極集電体14における高分子電解質層13と接合する側の表面に沿って形成された正極活物質層15とでなる。

【0050】なお、本発明の基本的考え方を模式的に示したのが図2である。図2に示すように、負極中のカーボン微粒子（炭素構造体）1が高分子電解質2に囲まれている状態を示している。カーボン微粒子1の表面には、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ高分子電解質2との親和性がよい複合化材3が、炭素構造体（カーボン微粒子）1表面に接触あるいは食い込ませた状態で配置されている。この複合化材3を介してリチウムイオンを高分子電解質2相とやり取りすればカーボン／高分子電解質界面を介するよりも円滑に、つまり小さい抵抗で反応できると考えられる。さらに、この複合化材3が、後述するように $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の電子伝導性を発現し得るものであれば、負極内でのカーボン微粒子（炭素構造体）1間の接触抵抗を減じられるので、例えばアセチレンブラックなどの導電助剤を使わなくてよいか、または導電助剤の使用量を減じることが可能となる。また、リチウムイオンを高分子電解質相とより効果的にやりとりできるようになることも期待できる。

【0051】負極12は、電気伝導性の良好な金属でなる板状の負極集電体16と、この負極集電体16における高分子電解質層13と接合する側の表面に沿って形成

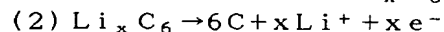
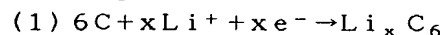
された負極活物質層17とでなる。特に、本実施の形態では、負極活物質層17が、図2に示すように、炭素構造体（カーボン微粒子）1の表面に複合化材3が接触または食い込むように配された状態で負極集電体16の表面に固定されている。

【0052】本実施の形態に係る固体高分子電解質型電池10における負極12は、リチウムイオン伝導性を発現し得るもので高分子電解質相と親和性を有する複合化材3を活物質のカーボンに対して重量比で1重量%以上含むようにすることにより負極12の充放電特性の向上を達成している。この複合化材3は、負極に $10^{-5}$  S/cm電子伝導性を発現させ得るものであることが好ましい。

【0053】上記した炭素構造体1としては、微粒子状構造のものを用いるが、その他の構造として、例えば多孔質構造体、アモルファス状構造体、プレート状構造体など各種の構造体を採用することが可能である。また、この炭素構造体1の原料としては、難黒鉛化炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、コークス、樹脂を熱分解して製造したものなどの負極活物質を用いることができる。また、支持電解質としては、リチウムイオンに伝導性を与える各種のリチウム塩などを用いることが可能である。

【0054】なお、負極における充電反応は下式(1)で表され、放電反応は下式(2)で表される。

【0055】



この発明においては、上記式(1)、(2)における電子 $e^-$ 移動度を高めるため、負極における充放電特性を高めることができる。このため、この複合化材3が、 $10^{-5}$  S/cm以上の電子伝導性を発現し得るものであれば、負極内でのカーボン微粒子（炭素構造体）1間の接触抵抗を減じる作用が得られる。

【0056】また、複合化材3のより具体的な系としては、遷移金属酸化物の群、あるいは遷移金属とリチウムとの複合酸化物の群から選ばれる1種類または2種類以上のものとするのが好ましい。遷移金属酸化物、あるいは遷移金属とリチウムとの複合酸化物のなかでは、Ti、Fe、Co、Niの酸化物、あるいはこれらの遷移金属とLiとの複合酸化物から選ばれるものがより好ましく使用できる。

【0057】なお、チタン(Ti)を含む複合化材としては、例えば $Li_4 Ti_5 O_{12}$ などの $Li_x Ti_y O_z$ で表される酸化物を挙げることができる。鉄(Fe)を含む複合化材としては、酸化第一鉄(FeO)を挙げることができる。コバルト(Co)を含む複合化材としては、例えば $CoO$ 、 $Co_3 O_4$ などの $Co_x O_y$ で表される酸化物を挙げることができる。ニッケル(Ni)を含む複合化材としては、例えば酸化第一ニッケル(NiO)などを挙げることができる。

iO)などを挙げることができる。

【0058】特に、これらの遷移金属酸化物、あるいはこれらの遷移金属とリチウムとの複合酸化物がカーボン(C)に対して重量比で2重量%以上40重量%以下とするのが電極の充放電特性とエネルギー密度の観点からみて好ましい。このような範囲の重量比に設定する理由は、後述する実施例から導かれるものであるが、これら遷移金属酸化物や複合酸化物のカーボンに対する重量比をあまり大きくし過ぎると、負極の単位重量あるいは単位体積あたりの有効電極容量が減ってしまうし、複合化材が電極容量に寄与してもその容量が電池の使用電圧範囲に無ければ無駄になるからである。

【0059】これらの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属とリチウムとの複合酸化物から選ばれる1種類以上のものを負極活物質のカーボンと混合状態でボールミルをかけたものとするのが好ましい。これは、図2に示すように、複合化材3を炭素構造体（カーボン微粒子）1に食い込ませるためと、複合化材3をより微粒子化して炭素構造体の小さな隙間にも入り込めるようにするためである。

【0060】本実施の形態に係る高分子電解質層13に用いる高分子としては、例えばポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)などのポリエーテル類、およびこれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子を用いてラジカル重合法で合成した高分子が利用できる。なお、上記以外のポリエーテル類およびその共重合体系高分子を用いてもよい。この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、リチウム塩である例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(SO_2 CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2 C_2 F_5)_2$ などを良好に溶解できるという利点がある。また、この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、炭素同士の間での二重結合が架橋構造に寄与することで機械的特性のよい高分子電解質膜を作製できる。さらに、この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、固体高分子電解質型電池10の正極11および負極12のイオン伝導相としても用いることができる。

【0061】本実施の形態では、負極活物質層17の表面に高分子電解質層13を接触させる構成としたが、負極活物質層17に予め高分子電解質を混ぜておいてもよい。図2に示すように、負極12の炭素構造体1および複合化材3を密に包囲するように高分子電解質2を含めておくことで、リチウムイオンに伝導性を付与する複合化材3が高分子電解質2との接触面を大きくすることができ有利となる。

【0062】また、本実施の形態に係る固体高分子電解質型電池10における正極11の正極活物質層15としては、例えばスピネル構造の $LiMn_2 O_4$ があるがこれに限られるわけではない。その他の正極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池で使用される遷移金属

とリチウムの複合酸化物などがある。また、正極活物質層15にスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた場合は、その微粒子の粒径は電池の電極抵抗を低減するために通常の溶液タイプのリチウムイオン電池で 사용되는ものより小さいものを使用するのがよい。

【0063】ここで、負極12の製造方法について説明する。

【0064】まず、リチウムイオン伝導性を発現させ且つ高分子電解質に対する親和性を持つ複合化材3として、Ti、Fe、Co、Niの酸化物、あるいはこれらの遷移金属とLiとの複合酸化物を1種類以上用意する。次に、この遷移金属酸化物または複合酸化物を、炭素材料に対して1重量%以上の割合で混合して、ボールミルで粉砕して混合粒体を作製する。そして、混合粒体に添加剤を混ぜて、負極集電体16の表面に塗布した後、加熱乾燥を行なうことで負極12を作製することができる。なお、遷移金属酸化物または複合酸化物を、炭素材料に対して2重量%以上40重量%以下の割合で混ぜることが好ましい。また、添加剤には、炭素構造体1と複合化材3とを包囲するように上記した高分子電解質材料と上記したリチウム塩とを混ぜておくことにより、複合化材3が高分子電解質と炭素構造体1との間のリチウムイオン伝導性の向上により効率的に寄与させることができる。なお、上記した方法では、炭素材料と複合化材（遷移金属酸化物または複合酸化物）を混ぜた後にボールミルで粉砕して混合流体を作製したが、予め複合化材の粒径調整を行なったものを、炭素材料に混ぜる方法としてもよい。このように予め複合化材の粒径を調整して炭素構造物（ボールミルで粉砕したもの）の粒径より小さくしておくことで、複合化材が炭素構造物表面に食い込み易くすることができる。

【0065】次に、正極11の製造方法を簡単に説明する。まず、スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質とした正極11は、スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と導電助剤のアセチレンブラックに上記した高分子材料（ポリエーテル類、およびこれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子）と、上記したようなリチウム塩（ $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ など）を加え、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）などの溶媒を使ってスラリーを調製し、攪拌機でよく攪拌したあと脱泡機で脱泡してコーターでアルミ箔の上に塗布して、真空乾燥機で加熱乾燥して作製する。

【0066】次に、高分子電解質層13の形成方法について説明する。高分子電解質層13は、例えばポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）及びそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩と光重合開始剤とを、NMPなどの溶媒に溶解させ

てスペーサで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込む。そして、紫外線を照射して架橋させて薄膜でなる高分子電解質層13を作製する。この他の形成方法としては、高分子材料を、放射線重合、電子線重合、熱重合法によっても高分子電解質層13を作製できる。なお、熱重合法の場合には、高分子材料に熱重合開始剤を予め混合しておけばよい。この高分子電解質層13に溶解（固溶）させるリチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、およびこれらの2種以上の混合物などを使用できるが、これらに限られるわけではない。

【0067】最後に、負極12と、正極11と、高分子電解質層13とを高真空下で十分加熱乾燥してから、それぞれを適当なサイズに切りだし、それらを高分子電解質層13を挟んで貼り合わせることによって固体高分子電解質型電池10を作製できる。

【0068】（実施例）以下、本発明に係る固体高分子電解質型電池の実施例と比較例を説明する。まず、単電池製造の実施例、比較例を示し、充放電特性をまとめて比較する。

【0069】高分子電解質としては、文献の方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料を用い（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521.）、リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ （以下、BETIという。）を用いた。正極材料には、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。負極のカーボンとしては、MCMBの黒鉛化品（平均粒子径 $20\mu\text{m}$ ）、MCMBの炭化品（平均粒子径 $23\mu\text{m}$ ）、ハードカーボン（平均粒子径 $20\mu\text{m}$ ）を用いた。カーボンの反応性をよくするための複合化材として用いた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、一次粒子の平均粒径は $10\mu\text{m}$ であり、この一次粒子は $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒子がいくらかネッキングした構造になっていた。他の複合化材である $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{NiO}$ は粉末原料を振動ボールミルにて約12時間粉砕したものをを用いた。

#### 【0070】実施例1

まず、この実施例1においては、高分子電解質層の作製を以下に行なった。上記の高分子原料を53重量%、リチウム塩としてBETIを26重量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1重量%加えて、溶媒としてNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を21重量%用いて溶液を調製し、 $100\mu\text{m}$ 厚さのテフロン（登録商標）スペーサを用いて、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合（架橋）した。作製された膜を取り出して、真空容器に入れて $90^\circ\text{C}$ にて12時間高真空下で加熱乾燥して溶媒を除いた膜を作製した。得られた膜は、弾性に富み、粘着性が強いものであった。

【0071】次に、負極の作製を以下に説明するように



行った。上記したMCMBの炭化品と、複合化材の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を重量比で95:5にて混合し、振動ボールミルにて1時間混合粉碎して電極活物質とした。この電極活物質を28重量%、アセチレンブラックを3重量%、上記した高分子原料を17重量%、BETIを8重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを44重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、ニッケル箔上にコーターで塗布して、真空乾燥機にて90℃で2時間以上加熱乾燥して負極を作製した。作製した負極は、残留溶媒を除くため、使用前に真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

【0072】次に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いて正極を作製する方法について説明する。29重量%の平均粒径2 $\mu$ の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、8.7重量%のアセチレンブラック、17重量%の上記した高分子原料、BETIを7.3重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを41重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、その後、アルミ箔上にコーターで塗布する。そして、塗布したものを真空乾燥機にて90℃で2時間以上加熱乾燥して正極を作製した。作製した正極は、残留溶媒を除くため使用前に真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

【0073】なお、電池の作製はアルゴン雰囲気グローブボックス内で行い、正極を $\phi 15\text{mm}$ 、負極を $\phi 17\text{mm}$ 、電解質膜を $\phi 19\text{mm}$ で切りだし、これらを正極/電解質膜/負極のように貼り合わせて図1に示すような断面構造にした。そして、両側からステンレス(SUS)のロッドで押し付けて電池を構成した。このようにして作製された電池(固体高分子電解質型電池)の充放電特性を23℃にて評価した。正極と負極のし込み容量比は、通常の電解液中での正極活物質と負極活物質カーボンの容量比を用いて正極容量:負極容量がほぼ7対10になるように設定した。充放電評価は、上限電圧4.3Vで、0.1C(正極し込み容量換算)の定電流一定電圧で12時間充電し、0.1Cにて定電流で1Vまで放電した。

#### 【0074】実施例2

実施例2では、上記した実施例1の振動ボールミルによるカーボンの複合化過程で、MCMBの炭化品と複合化材の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の重量比を70:30にて混合し、上記した実施例1と同様にして電池を構成し、同様の評価を行った。

#### 【0075】実施例3

実施例3では、上記した実施例1において、負極の複合化材として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりに $\text{Co}_4\text{O}_4$ を用いた以外は上記した実施例1と同様にして電池を構

成し、同様な評価を行った。

#### 【0076】実施例4

実施例4では、上記した実施例1において、負極の複合化材として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりに $\text{CoO}$ を用いた以外は同様にして電池を構成し、同様な評価を行った。

#### 【0077】実施例5

実施例5では、上記した実施例1において、負極の複合化材として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりに $\text{FeO}$ を用いた以外は同様にして電池を構成し、同様な評価を行った。

#### 【0078】実施例6

実施例6では、上記した実施例1において、負極の複合化材として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりに $\text{NiO}$ を用いた以外は同様にして電池を構成し、同様な評価を行った。

#### 【0079】比較例

上記した実施例1において、負極の複合化材を用いないこと以外は同様にして電池を構成し、同様な評価を行った。

【0080】(充放電特性の比較)上記の実施例1~6と比較例で得られた第一回目の放電容量を、負極のし込みカーボン量当たりで計算し、比較例の結果で規格化して結果を下表1にまとめた。下表1から、本発明の固体高分子電解質型電池における負極の複合化材で負極を複合化すると、負極の反応性が大幅に改善されることがわかる。この有効な複合化材は大量に加えてもよいが、あまり加えすぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまうため、40重量%程度までが上限値の現実的な重量比と考えられる。

【0081】一方、複合化材のカーボンに対する重量比の下限値を考察すると、図3に示すように、実施例2を除く他の実施例1、3、4、5、6が複合化材の重量比が5%で放電容量比2.5以上を達成している。このように、実施例1、3、4、5、6では、複合化材が下表1に示すようにそれぞれ異なる材料であるに拘わらず、同程度の放電容量比となることをが判る。この結果から、図3において、これらの実施例1、3、4、5、6の5重量%での放電容量比を束ねて比較例(0重量%)との間の傾きを勘案すると、複合化材として1重量%が混合されていれば電極の放電容量が比較的高く(1.5以上程度に)なる。このため、最低限重量比は1重量%であればよく、2重量%以上であれば電極の放電容量比が2程度となり、複合化材を混合しない比較例に対して2倍の放電容量となることが判る。この結果、カーボンに対する複合化材の添加量は、1重量%以上がよく、特に2重量%以上40重量%以下が好ましい。

#### 【0082】

【表1】

実施例No.	カーボン種類	複合化材	添加量（カーボンとの重量％）	単位カーボン量当たりの放電容量比
実施例1	炭素化MCMB	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5	2.6
実施例2	炭素化MCMB	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	30	3.1
実施例3	炭素化MCMB	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	3.2
実施例4	炭素化MCMB	CoO	5	3
実施例5	炭素化MCMB	FeO	5	2.8
実施例6	炭素化MCMB	NiO	5	2.9
比較例	炭素化MCMB	なし	0	1

（その他の実施の形態）上記の本発明の実施の形態の開示の一部をなす論述および図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例および運用技術が明らかとなろう。

【0083】例えば、上記した実施の形態では、正極11と負極12との間に固体であり電解液の存在しない高分子電解質を介在する構成としたが、ポリマーを有機溶媒によって可塑化またはゲル化し、リチウム塩を有機溶媒に溶解させたゲル型ポリマー電解質を用いた高分子電解質型電池に、本発明に係る負極を適用してもリチウムイオン伝導性を高めるという作用が期待できるものである。

【0084】また、上記した実施の形態では、複合化材の組成を化学量論比として説明したが、非化学量論比の組成としても勿論よい。

【0085】さらに、上記した実施の形態、および実施例では、負極に用いる炭素構造体が微粒子である場合について説明したが、複合化材を均一に配することができ、しかも複合化材の重量比を上記した範囲に設定できる限り、多孔質構造、アモルファス状構造、プレート状構造など各種の構造とすることも可能である。

【0086】このように、本発明はここでは記載してい

ない様々な実施の形態を含むことは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体高分子電解質型電池の一実施形態を示す断面説明図である。

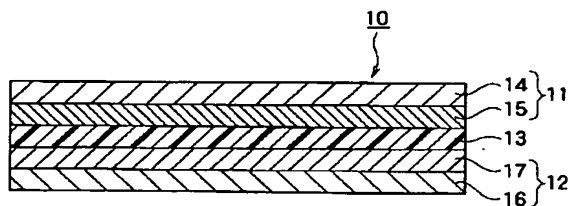
【図2】本発明に係る固体高分子電解質型電池用負極における複合化材のリチウムイオン伝導性に寄与する状態を模式的に示す説明図である。

【図3】本発明に係る固体高分子電解質型電池の実施例1～6と比較例における、複合化材のカーボンに対する重量比と単位カーボン当たりの放電容量比との関係を示す図である。

【符号の説明】

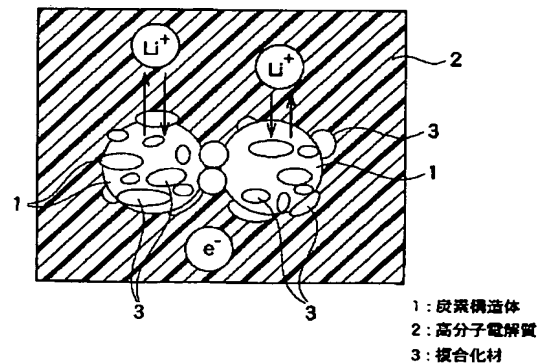
- 1 炭素構造体
- 2 高分子電解質
- 3 複合化材
- 10 固体高分子電解質型電池
- 11 正極
- 12 負極（固体高分子電解質型電池用負極）
- 13 高分子電解質層
- 14 正極集電体
- 15 正極活物質層
- 16 負極集電体
- 17 負極活物質層

【図1】



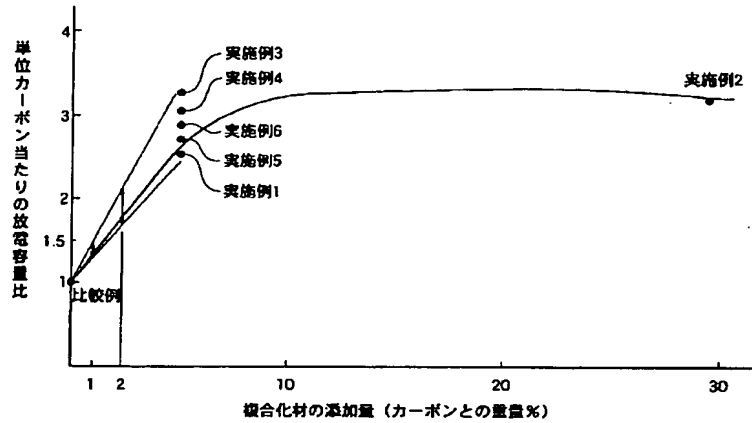
- 10: 固体高分子電解質型電池
- 11: 正極
- 12: 負極（固体高分子電解質型電池用負極）
- 13: 高分子電解質層
- 14: 正極集電体
- 15: 正極活物質層
- 16: 負極集電体
- 17: 負極活物質層

【図2】



- 1: 炭素構造体
- 2: 高分子電解質
- 3: 複合化材

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲高▼橋 幸徳  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内  
 (72)発明者 濱田 謙二  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ11 AJ12 AJ14  
 AJ15 AK03 AL06 AL07 AL08  
 AM07 AM16 CJ02 CJ08 DJ08  
 DJ09 EJ05 HJ01  
 5H050 AA02 AA08 AA14 AA15 AA19  
 AA20 BA18 CA09 CB07 CB08  
 CB09 DA03 DA04 DA09 DA10  
 DA13 EA01 EA10 GA02 GA05  
 GA10 GA22 GA27 HA01 HA17